

553,058

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
21 octobre 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/090038 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08L 83/04, 83/12,
H01B 1/04, H01M 8/10, C08G 77/42

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/000709

(22) Date de dépôt international : 23 mars 2004 (23.03.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0304157 3 avril 2003 (03.04.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 26 quai Alphonse Le Gallo, F-92512 BOULOGNE BILLANCOURT (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GAM-BUT-GAREL, Lucile [FR/FR]; 16, rue des Tuiliers, F-69003 LYON (FR). GEORGE, Catherine [FR/FR]; 2 bis, rue des Mourrons, F-69290 SAINT GENIS LES OLIERES (FR). VERGELATI, Carroll [FR/FR]; Lieu-dit "Villeneuve", F-38118 SAINT BAUDILLE DE LA TOUR (FR). PUJOL, Jean-Marc [FR/FR]; 60, rue de Genève -n°9, F-69140 Rilleux (FR).

(74) Mandataire : TROLLIET, Maurice; Centre de Recherches de Lyon, Direction de la Propriété Industrielle, BP 62, F-69192 SAINT FONS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: SETTING COMPOSITION FOR A BATTERY ELECTROLYTE

(54) Titre : COMPOSITION RETICULABLE POUR ELECTROLYTE DE BATTERIE

WO 2004/090038 A1

(57) Abstract: The invention relates to batteries and polymeric electrolytes for batteries and, in particular, lithium batteries. A polymerisable composition or setting composition by polyaddition, for a battery electrolyte comprises a) at least one polyorganosiloxane (POS) (A) with at least two C₂-C₆ alkenyl groups bonded to the silicon per molecule and at least one group directly bonded to silicon with a polyalkylene ether (Poa), b) at least one polyorganosiloxane (POS) (B) with at least two hydrogen atoms connected to the silicon per molecule, c) a catalytically effective quantity of at least one hydrosilylation catalyst (C) and d) at least one electrolyte salt (D).

(57) Abrégé : Le domaine de la présente invention concerne le domaine des batteries et des électrolytes polymères pour batteries et plus particulièrement le domaine des batteries au lithium. L'invention concerne une composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte comprenant : a) au moins un polyorganosiloxane (POS) (A) présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles, en C₂-C₆ liés au silicium et au moins un groupement directement lié à un atome de silicium comprenant une fonction éther de polyalkylène (Poa) ; b) au moins un polyorganosiloxane (POS) (B) présentant, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés au silicium ; c) une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur d'hydrosilylation (C) ; d) au moins un sel électrolyte (D).

Composition réticulable pour électrolyte de batterie

Le domaine de la présente invention concerne le domaine des batteries et 5 des électrolytes polymères pour batteries et plus particulièrement le domaine des batteries au lithium.

Plus précisément, la présente invention a pour objet une nouvelle composition polymérisable et/ou réticulable pour électrolyte de batterie, un nouvel électrolyte polymère obtenu par polymérisation et/ou réticulation de cette nouvelle 10 composition ainsi qu'une nouvelle batterie polymère.

Historiquement, les batteries au plomb ont été les plus couramment utilisées. Cependant, la technologie au plomb avait de nombreux inconvénients liés au poids des batteries, à la fragilité en cours de fonctionnement ainsi qu'à l'utilisation d'un liquide corrosif. Ceci a conduit au développement de batteries 15 alcalines dont les électrodes étaient soit à base de nickel et de cadmium (batteries nickel-cadmium), soit à base d'oxyde de nickel et de zinc (batteries zinc-nickel), soit à base d'oxyde d'argent couplé à du zinc, du cadmium ou du fer (batteries à l'oxyde d'argent). Toutes ces technologies utilisent une solution de 20 potasse comme électrolyte et présentent comme inconvénient majeur une densité d'énergie massique faible au regard des besoins liés au développement des équipements portables. C'est ainsi que les fabricants ont développés une nouvelle filière basée sur des batteries au lithium utilisant une électrode négative à base de lithium métallique (d'où l'appellation batterie « lithium-métal »). Cependant, les problèmes liés à une mauvaise reconstitution de l'électrode 25 négative de lithium au cours des charges successives a vite débouché sur un nouveau type d'électrode négative à base de carbone, utilisé comme composé d'insertion du lithium (d'où l'appellation batterie « lithium-ion »).

Pour les batteries au lithium, le principe de fonctionnement se résume de la manière suivante :

30 Au cours de la charge électrochimique, les ions de métal de transition du matériau d'électrode positive sont oxydés, ce qui induit la désintercalation du lithium. La circulation des électrons est imposée dans le circuit extérieur et une quantité équivalente molaire d'ions lithium traversent l'électrolyte qui est un conducteur ionique et isolant électronique. Ceci permet l'intercalation du lithium à 35 l'électrode négative. Lors de la décharge de la batterie, c'est-à-dire en cours d'utilisation, c'est le phénomène inverse qui s'opère spontanément.

Dans les batteries, le conducteur ionique ou électrolyte, qui sépare les électrodes, est un élément clé. D'une part, son état, liquide, solide ou gélifié

affecte la sûreté du système et d'autre part, sa conductivité détermine la gamme de température de fonctionnement. Des électrolytes liquides à base de carbonates sont couramment utilisés. Cependant, ils ne présentent pas les conditions optimums de sécurité liées à la manipulation d'un liquide corrosif. En 5 effet, ce type de batterie peut-être le siège d'incidents tels qu'un emballage thermique conduisant à la formation de gaz, augmentant ainsi la pression interne de la batterie et le risque d'explosion. C'est pour cette raison que des normes strictes de sécurité imposent aux fabricants l'usage de boîtiers sophistiqués, augmentant ainsi le prix de revient d'une unité.

10 Afin de palier à cet inconvénient majeur, l'industrie des batteries a développé une nouvelle technologie basée sur des électrolytes polymères solides à anode de lithium, d'où l'appellation de « batterie lithium-polymère ». Du fait de son caractère solide et sous forme de film, ce nouveau type d'électrolyte permet le développement de batterie plus sûre et ayant une grande variété de formes. La 15 faible épaisseur des films constitués permet une augmentation du rendement énergétique à faible densité de courant. L'un des premiers « polymères secs » étudié a été le polyoxyéthylène pour des applications de transport. Cependant, l'un des inconvénients majeurs de ce type de polymère est lié aux faibles niveaux de conductivités de ce type de polymère pour une utilisation à température 20 ambiante et à fortiori aux basses températures. L'industrie des batteries est donc à la recherche de nouveaux électrolytes polymères ayant des niveaux de conductivité suffisante pour une utilisation dans une gamme de température adaptée allant de -20° à +80°C.

25 Les professionnels concernés ont donc cherché à mettre au point de nouveaux électrolytes polymères. A titre illustratif, la demande international WO2000/25323 décrit une composition réticulable pour former un électrolyte polymère de batterie comprenant un polyorganosiloxane (POS) constitué de groupements polyoxyéthylènes ou de groupements carbonates cycliques ayant au moins deux SiH réactifs, un réticulant POS ayant au moins deux groupements 30 réactifs de type alcényle (SiVi), un catalyseur d'hydrosilylation et un sel électrolyte. Cette composition est réticulée thermiquement par chauffage entre 70 et 100°C pendant une durée d'environ 6 heures pour obtenir un polymère électrolyte. Cette référence ne présente pas de composition comprenant un POS fonctionnalisé à la fois par des groupements polyéthers et vinyliques réticulé par 35 un POS à fonction SiH en présence d'un catalyseur d'hydrosilylation et d'un sel électrolyte. Cette variante technologique est souhaitable pour l'industrie du domaine considéré car elle ouvre la voie à de nouveaux électrolytes polymères.

En effet, l'industrie du domaine considérée est dans l'attente de nouvelles compositions pour électrolyte de batterie permettant d'obtenir des polymères électrolytes ayant des niveaux suffisants de conductivité pour une utilisation dans une gamme de température adaptée allant de -20° à +80°C.

5

L'objectif principal de la présente invention est donc de proposer une nouvelle composition polymérisable et/ou réticulable pour électrolyte polymère de batterie permettant d'obtenir des polymères électrolytes ayant des niveaux suffisants de conductivité pour une utilisation dans une gamme de température adaptée allant de -20° à +80°C.

10 L'invention vise également l'obtention d'un électrolyte polymère solide par polymérisation et/ou réticulation de la composition selon l'invention.

15 L'invention a aussi pour but de fournir une batterie polymère et plus particulièrement une batterie lithium polymère.

15

Ces objectifs parmi d'autres sont atteints par la présente invention qui concerne une composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie comprenant :

- 20 a) au moins un polyorganosiloxane (POS) (A) présentant, par molécule, au moins deux groupements alcényles, en C2-C6 liés au silicium et au moins un groupement directement lié à un atome de silicium comprenant une fonction éther de polyoxyalkylène (Poa) ;
- b) au moins un polyorganosiloxane (POS) (B) présentant, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés au silicium ;
- 25 c) une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur d'hydrosilylation (C) ; et
- d) au moins un sel électrolyte (D).

30

L'expression « composition polymérisable et/ou réticulable» signifie que la composition selon l'invention a une aptitude à polymériser et/ou réticuler à température ambiante ou à la chaleur par des réactions de polyaddition, essentiellement par réaction de groupements hydrogénosilylés (SiH) sur des groupements alkénylsilylés. La réaction d'hydrosilylation entre ces motifs réactifs silicones conduit à la formation de liaisons \equiv Si-O-Si \equiv conduisant à la formation de réseaux.

35

Par quantité efficace d'au moins un catalyseur d'hydrosilylation (C), on entend, au sens de l'invention, la quantité suffisante pour amorcer la polymérisation et/ou réticulation. Cette quantité doit être la plus faible possible

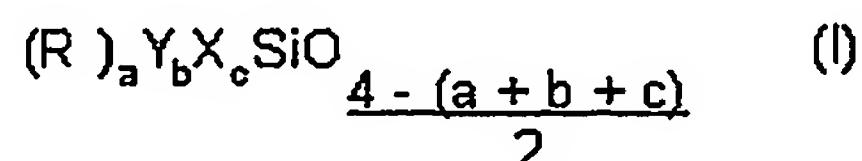
afin de permettre une meilleure conservation dans le temps de la composition. Tout catalyseur susceptible d'initier une réaction de polyaddition pourra convenir. Par exemple, on peut citer les catalyseurs à base de platine, de ruthénium ou de rhodium. Les catalyseurs à base de platine sont particulièrement adaptés à ce 5 type de réaction et sont décrits dans les brevets US 2 823 218, US 2 970 150, US 3 775 452, FR 2825709 et FR 2801887.

Classiquement, les réactions d'hydrosilylation permettant aux silicones de réticuler sont catalysées par des catalyseurs au platine (voir par exemple les brevets US 2 823 218, US 2 970 150). En pratique, la plupart des réactions 10 industrielles d'hydrosilylation sont catalysées par la solution de Karstedt qui est constituée par des complexes de platine au degré d'oxydation 0. La formule générale du complexe de Karstedt est $\text{Pt}_2(\text{tétraméthyldivinylsiloxane})_3$. Ce catalyseur usuel et son obtention sont décrits dans le brevet US 3 775 452. D'autres catalyseurs utilisés selon l'invention sont à base de complexes de platine 15 et sont décrit dans les demandes de brevet FR 2825709 et FR 2801887.

D'une manière préférée, les proportions des POS (A) et POS (B) sont telles que le rapport du nombre des atomes d'hydrogène liés au silicium dans le POS (B) sur le nombre de radicaux alcényles apportés par le POS (A) est compris 20 entre 0,4 et 10.

Selon un mode particulier de l'invention, la fonction éther de polyoxyalkylène (Poa) du (POS) (A) est de type éther de polyoxyéthylène et/ou éther de polyoxypropylène.

25 Des compositions polymérisables et/ou réticulables par polyaddition pour électrolyte de batterie préférées dans le cadre de la présente invention sont celles dont le POS (A) est un POS multifonctionnel comprenant :
 a) par molécule au moins deux fonctions alcényles ;
 b) au moins deux motifs semblables ou différents de formule (I) :



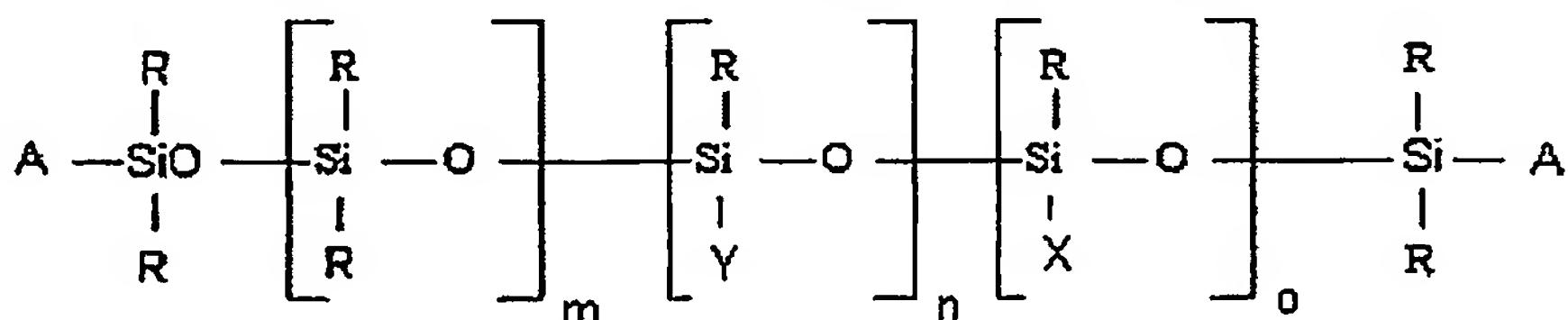
30 dans laquelle :
 - les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, un radical alkoxyle et un radical phényle ;
 35

- les symboles Y, identiques ou différents, représentent chacun un groupement R¹-Poa où le symbole R¹ représente un radical comprenant de 2 à 50 atomes de carbone et le symbole Poa représente un groupement de type éther de polyoxyalkylène, de préférence polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène ;
- les symboles X, identiques ou différents, représentent chacun une fonction alcényles, en C2-C6 liés au silicium, de préférence vinyle ou allyle ;
- les symboles a et b sont des nombres, identiques ou différents, pouvant prendre comme valeur 0, 1, 2 ou 3 ;
- le symbole c est 0 ou 1 ; et
- la somme a + b + c étant différente de zéro et ≤ 3 ; et

c) éventuellement au moins un motif siloxyle de formule R_kSiO_{(4-k)/2}, le symbole R ayant la même définition que ci-dessus et k est un nombre compris entre 1 et 3.

15 Les groupements (-R¹-Poa) sont avantageusement choisis parmi les groupements suivants:
 $-(CH_2)_3-O-(CH_2CH_2-O)_m-CH_3$; $-(CH_2)_2-O-(CH_2CH_2-O)_m-CH_3$;
 $-(CH_2)_3-O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_m-CH_3$ et $-(CH_2)_2-O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_m-CH_3$
avec m ≤ 14 , de préférence compris entre 5 et 14 et encore plus préférentiellement 20 égal à 6.

Des compositions particulièrement préférées dans le cadre de la présente invention sont celles dont le POS (A) est un copolymère essentiellement linéaire statistique, séquencé ou à bloc, de formule générale moyenne (II) suivante :



25 et pouvant comporter des motifs de formule RSiO_{3/2} (T) (le % de motifs T maximum sera déterminé de manière à ce que la composition reste sous une forme liquide),

formule dans laquelle :

- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, un radical alkoxyde et un radical phényle ;
- les symboles Y, identiques ou différents, représentent chacun un groupement R¹-Poa où le symbole R¹ représente un radical comprenant de 35

2 à 50 atomes de carbone et le symbole Poa représente un groupement de type éther de polyoxyalkylène, de préférence éther de polyoxyéthylène et/ou éther de polyoxypropylène ;

- les symboles X, identiques ou différents, représentent chacun une fonction alcényles, en C2-C6 liés au silicium, de préférence vinyle ou allyle ;
- les symboles A, identiques ou différents, représentent chacun un symbole R, un symbole X ou un symbole Y, lesdits symboles ont les mêmes définitions que ci-dessus ;
- m est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0 ;
- n est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 1 ; et
- o est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2.

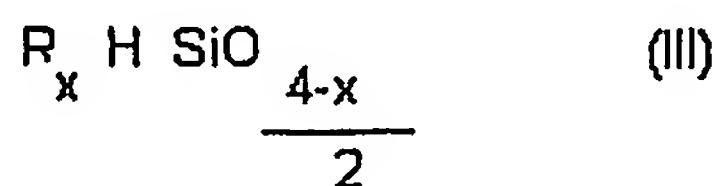
De manière avantageuse :

- m est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égal à 200, de préférence compris entre 10 et 100 et encore plus préférentiellement compris entre 20 et 40 ;
- n est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 200 ; de préférence compris entre 10 et 100 et encore plus préférentiellement compris entre 20 et 40 ; et
- o est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2 et inférieur ou égale à 200, de préférence compris entre 5 et 50 et encore plus préférentiellement compris entre 5 et 20.

Selon un mode particulier de l'invention, le nombre de motif portant la fonction alcényle X est choisi de manière à ce que les fonctions alcényles X représentent une teneur exprimée en % par rapport au poids total du POS (A) comprise entre 0,5 et 5 %.

D'autres compositions polymérisables et/ou réticulables par polyaddition pour électrolyte de batterie préférées dans le cadre de la présente invention sont encore celles dont le POS (B) comprend :

- a) au moins deux motifs semblables ou différents de formule (III)



formule dans laquelle :

- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un hydrogène, un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical

alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, et un radical phényle ; et

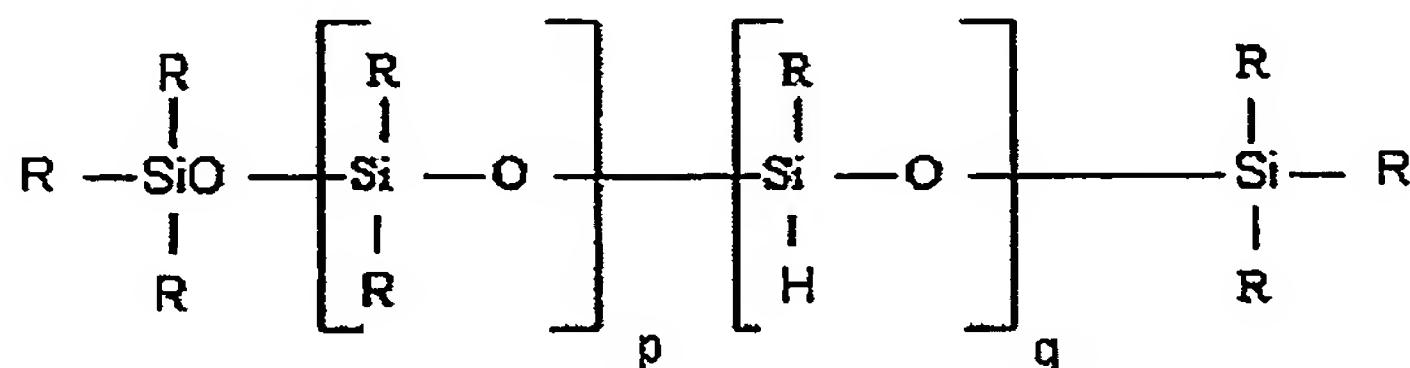
- x est un nombre compris entre 1 et 3 inclus ; et

b) éventuellement au moins un motif siloxyle de formule $R_kSiO_{(4-k)/2}$, le symbole R

5 ayant la même définition que ci-dessus et k est un nombre compris entre 1 et 3.

De manière avantageuse, le POS (B) est un copolymère essentiellement linéaire statistique, séquencé ou à bloc, de formule générale moyenne (IV)

10 suivante :



formule dans laquelle :

- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un hydrogène, un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, et un radical phényle ;
- p est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0, de préférence compris entre 0 et 200; et encore plus préférentiellement compris entre 0 et 50 ; et
- q est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2 et pouvant éventuellement être égal à 0, de préférence compris entre 0 et 200 et encore plus préférentiellement compris entre 0 et 50 ; avec comme condition que lorsque q=0 alors les deux groupements M terminaux sont porteurs d'un hydrogène directement lié à l'atome de silicium.

25

Selon une caractéristique remarquable de l'invention, le sel électrolyte (D) est constitué :

- d'un cation choisi parmi le groupe constitué par les entités suivantes : les cations métalliques, les ions ammoniums, les ions amidiniums et les ions guanidiums ; et
- d'un anion choisi parmi le groupe constitué par les entités suivantes : les ions chlorures, les ions bromures, les ions iodures, les ions perchlorates, les ions thyocyanates, les ions tétrafluoroborates, les ions nitrates, AsF_6^- , PF_6^- , les ions stéarylsulfonates, les ions trifluorométhanesulfonates, les

ions octylsulfonates, les ions dodécylbenzènesulfonates, $R^4SO_3^-$, (R^4SO_2) $(R^5SO_2)N^-$ et (R^4SO_2) (R^5SO_2) $(R^6SO_2)C^-$, dans chaque formule les radicaux R^4 , R^5 et R^6 sont identiques ou différents et représentent des groupements électro-attracteurs.

5

D'une manière avantageuse, les radicaux R^4 , R^5 et R^6 sont choisis parmi des groupements électro-attracteurs de type perfluoroaryle ou perfluoroalkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone.

Selon une variante de l'invention, le sel électrolyte (D) comprend un cation métallique choisi parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux des groupes 1 et 2 de la classification périodique [Chem. & Eng. News, vol 63, n°5, 26 du 4 Février 1985]. En particulier, le cation métallique est soit de type lithium soit choisi parmi les métaux de transition, par exemple le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, le calcium, le manganèse ou l'argent. Les sels électrolytes de type lithium utiles selon l'invention peuvent être choisis parmi le groupe constitué par les composés suivants :

$LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $Li(C_2F_5SO_2)_2$ et un mélange de ces composés.

D'une manière préférentielle, la quantité de sel électrolyte de lithium de la composition est définie de façon à ce que le ratio molaire O/Li soit compris entre 15 et 40, préférentiellement entre 10 et 30 et encore plus préférentiellement compris entre 20 et 25.

Bien que l'électrolyte selon l'invention soit un polymère solide après réticulation et/ou polymérisation, l'enseignement de l'invention ne se limite pas au seul solide. En effet, on peut adjoindre à la composition un électrolyte organique (E) afin d'obtenir après réticulation et/ou polymérisation une forme liquide ou gélifiée. Le choix se portera de préférence sur les composés choisis parmi le groupe constitué du carbonate de propylène, carbonate d'éthylène, carbonate de diéthyle, carbonate de diméthyle, carbonate d'éthylméthyle, γ -butyrolactone, 1,3-dioxolane, diméthoxyéthane, tétrahydrofurane, diméthyl sulfoxyde et polyéthylène glycol diméthyléther.

L'invention concerne également un électrolyte polymère pour batterie obtenu par polymérisation et/ou réticulation par voie de polyaddition (réaction d'hydrosilylation) de la composition polymérisable et/ou réticulable selon l'invention décrite ci-dessus. Ladite polyaddition peut être éventuellement initiée par thermoactivation du catalyseur (C). Suivant le type de catalyseur utilisé pour initier la réaction, il peut être nécessaire de chauffer le milieu réactionnel à des températures supérieures à 65°C. On utilisera de préférence des températures

comprises entre 70 et 130°C. Le catalyseur (C) peut être mis en œuvre tel quel ou en solution dans un solvant. De façon générale, il suffit d'introduire dans le milieu réactionnel moins de 1000 ppm, de préférence moins de 100 ppm, mieux encore moins de 50 ppm de catalyseur (C) à base de platine calculé par rapport à la 5 masse totale du composé insaturé et du composé à motifs Si-H.

Les solvants utilisables pour les catalyseurs sont très nombreux et variés et sont choisis selon le catalyseur utilisé et les autres constituants de la composition ainsi préparée. En général, les solvants peuvent être les hydrocarbures aliphatiques (tels que pentane, hexane, heptane, pentaméthylheptane ou les 10 fractions de distillation du pétrole); les hydrocarbures aromatiques (tels que le benzène le toluène et les xylènes : ortho-xylène para-xylène et méta-xylène) ; les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques halogénés (tels que tétrachloroéthylène) ; ou les éthers (tels que le tétrahydrofurane ou le dioxanne).

Généralement, le rapport molaire des insaturations aux liaisons Si-H varie 15 entre 1:100 et 10:1. La durée de réaction requise varie en fonction du type de catalyseur et la température utilisée pour la réaction.

La composition selon l'invention peut aussi comprendre des agents de renfort afin d'améliorer les propriétés mécaniques de l'électrolyte polymère obtenu après polymérisation et/ou réticulation. Par exemple, la composition selon 20 l'invention pourra éventuellement comprendre de la silice traitée, de l'alumine traitée ou des résines polyorganosiloxanes.

Un autre objet de l'invention est une batterie comprenant l'électrolyte polymère obtenu par polymérisation et/ou réticulation décrit ci-dessus, placé entre 25 une anode et une cathode. D'une manière avantageuse, au moins un des constituants de la cathode est choisi parmi le groupe constitué des entités suivantes :

lithium métallique, alliages de lithium, matériaux inorganiques comprenant des insertions de lithium et matériaux carbonatés comprenant des insertions de 30 lithium.

L'application de ces batteries est particulièrement adaptée pour les domaines de stockage de l'électricité suivants : les alimentations de secours pour les systèmes industriels et de télécommunication, les alimentations secondaires des équipements portables, les batteries pour applications satellites géostationnaires et les batteries pour véhicule électrique et hybride.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif et ils ne peuvent être considérés comme une limite de la portée de l'invention.

EXEMPLES

Exemple 1 : Préparation d' organohydrogénopolysiloxanes de type POS (A)5 a) Préparation de l'organohydrogénopolysiloxane POS (A1)

Dans un réacteur pentacol de 1 litre muni d'un réfrigérant, d'une agitation mécanique, d'une sonde thermomètre et sous ciel d'argon, on introduit :

- 247.5 g (3.91 moles de SiH) d'une huile à motif SiH de structure suivante

10 (V) :



- 289.65 g (0.978 moles) d'octaméthyltétracycloxsiloxane (D₄) ; et
- 12.65 g d'une huile hexaméthyldisiloxane de formule (VI) suivante :



15 On rajoute ensuite 2.8 g (soit 0.5 % en poids de la masse réactionnelle) d'un catalyseur à base d'acide chlorhydrique sur support (Tonsil). La masse réactionnelle est portée à 80°C et on laisse la réaction se poursuivre pendant 7 heures.

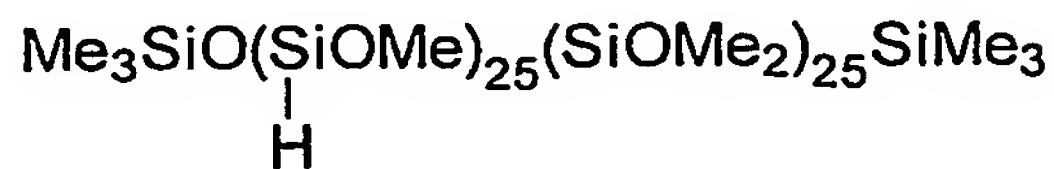
La détermination de l'extrait sec permet de suivre l'évolution de la réaction.

durée	Taux de volatils (1 g, 150°C, 30')
5'	40.05
2 h30	82.3
7 h	87.9
7 h 30	87.9

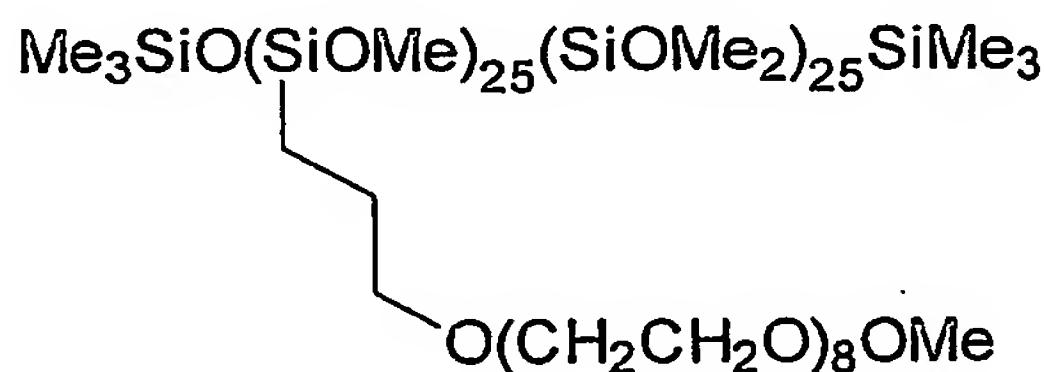
20

La stabilité de l'extrait sec indique que l'équilibre est atteint et que la réaction est terminée. La masse réactionnelle est ensuite filtrée sous pression pour éliminer le catalyseur. On recueille ainsi 543.2 g d'une huile limpide incolore. La masse réactionnelle est ensuite chauffée à 170°C puis mise sous vide pour 25 éliminer les volatils (5 mbars pendant 5 heures). On obtient finalement 457.6 g

d'une huile limpide et incolore titrant 7.06 moles de motifs SiH /Kg. L'analyse RMN ¹H et ²⁹Si confirmant la structure (VII) suivante:



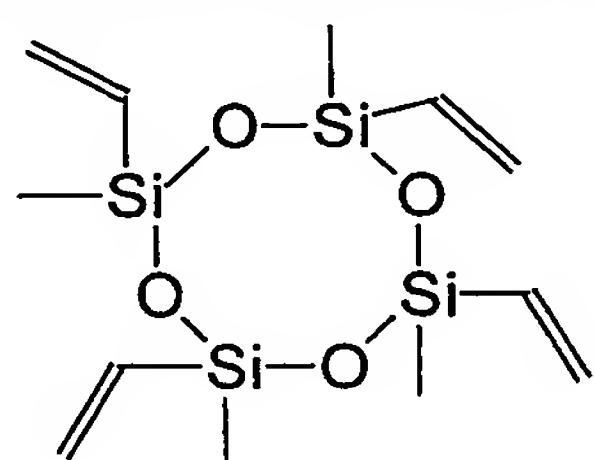
5 Puis, dans un réacteur pentacol de 1 litre muni d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée, d'une agitation mécanique, d'une sonde thermomètre et sous ciel d'argon, on introduit 388.6 g (0.916 moles de motifs allyle) d'allylpolyéther de référence MA 300 (par la société NOF) et 48.8 mg de catalyseur de Karstedt titrant 10 % en poids de platine. Le milieu réactionnel est porté à 90°C et mis sous agitation. Puis, on coule en 3 h30 sur le
10 milieu réactionnel 100 g de l'huile à fonction SiH (VII) (0,706 mole de fonction SiH). En fin de coulée le taux de transformation des motifs SiH dosés par gazométrie est de 98.5 %. Au bout de 23 h le taux de transformation est de 100% et la masse réactionnelle est refroidie. On recueille ainsi 470.1 g d'un mélange de viscosité égale à 227.3 cps à 25°C composé de l'huile intermédiaire POS (A-i) de structure suivante (VIII) :



15

et de l'excès de polyéther sous forme libre ou isomérisé.

Puis, dans un réacteur pentacol de 1 litre muni d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée, d'une agitation mécanique, d'une sonde thermomètre et sous ciel d'argon, on introduit 470.1 g de cette huile POS (A-i) et 71 g (0.167moles) de
20 tétraméthylétravinylcyclotérasiloxane de formule (IX) suivante :



On rajoute ensuite 2.76 g (soit 0.5 % en poids de la masse réactionnelle) d'un catalyseur à base d'acide chlorhydrique sur support (Tonsil). La masse--

réactionnelle est portée à 80°C et on laisse la réaction se poursuivre pendant 5 jours.

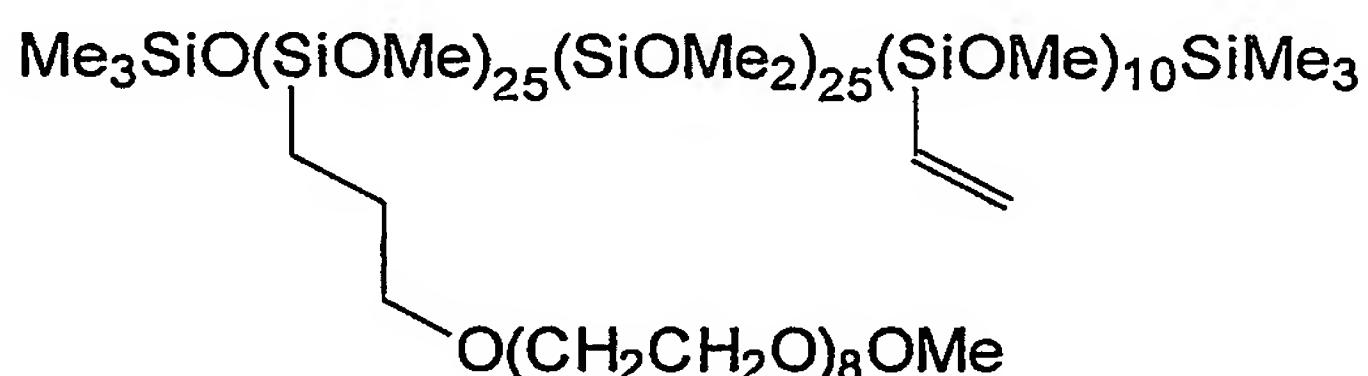
L'évolution de la viscosité permet de suivre le déroulement de la réaction.

durée	Nature	Viscosité (cps à 25°C)
Initial	huile polyéther seule	227.3
Initial	mélange réactionnel	154.4
29 h	mélange réactionnel	214.8
30 h	mélange réactionnel	207.9
120 h	mélange réactionnel	208.9

5

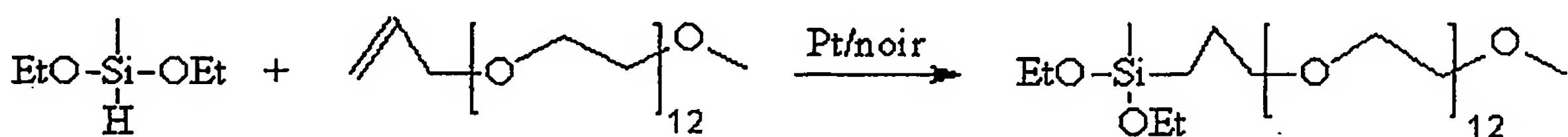
La stabilité de la viscosité indique l'atteinte de l'équilibre. La masse réactionnelle est ensuite filtrée sous pression pour éliminer le catalyseur. On recueille ainsi 422.9 g d'une huile de couleur brun foncé. La masse réactionnelle est ensuite dévolatilisée afin d'éliminer les volatils résultants de la réaction de redistribution (130°C sous 3 mbars pendant 5 heures puis à 160°C sous 3 mbars pendant 5 heures). On recueille après refroidissement 359.6 g d'une huile de couleur brun foncé. Le dosage des fonctions vinyliques par éthoxylation indique une teneur de 1.9 % poids (exprimé en masse 27 g) de fonctions vinyles. Les analyses RMN ¹H et ²⁹Si confirment la structure finale POS (A1) :

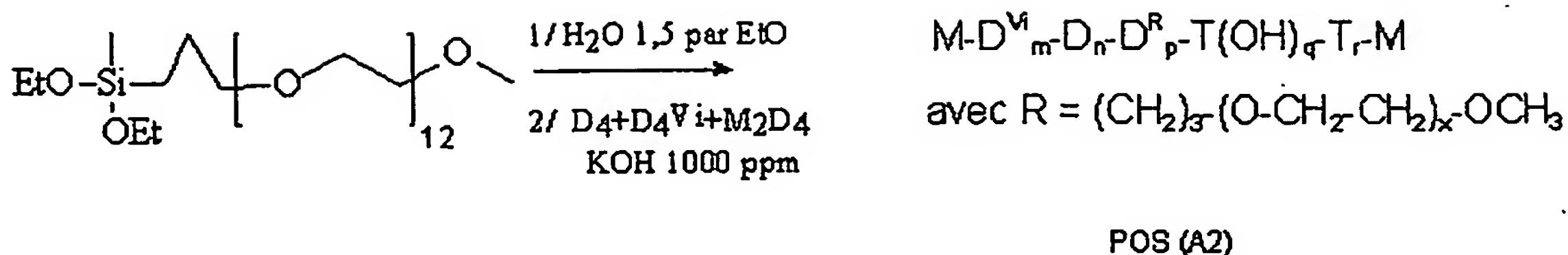
15



20 b) Préparation de l'organohydrogénopolysiloxane POS (A2) - schéma réactionnel :

1^{ère} étape



2^{ème} étapeMode opératoire 1^e étape

5

Dans un réacteur de 1L muni d'une agitation de type impeller, d'un réfrigérant suivi d'un bulleur et d'une contre pâle (contenant la sonde de température), sont ajoutés dans le réacteur 150g de xylène et 1,2 g de Platine sur noir (soit 100 ppm par rapport à la masse réactionnelle). Le milieu réactionnel est ensuite porté à 80°C.

10 Une co-coulée du silane préalablement distillé (81,8g mole) et de l'allyloxypolyéther (218,2 g) est alors réalisée en 2 heures à l'aide de pompe péristaltiques. Cette réaction est effectuée à environ 80°C sous ciel d'azote et sous agitation mécanique. La réaction est terminée lorsque le taux de 15 transformation des SiH souhaité (80%) est atteint, le chauffage et l'agitation sont alors arrêtés.

Une filtration est alors réalisée dans un filtre en aluminium équipé d'une membrane en cellulose recouverte de terre diatomée sous pression d'azote. Puis la distillation des volatils est effectuée sous pression réduite (environ 5 mBars) et 20 à 150°C. On obtient 217,3 g de produit.

Mode opératoire 2^e étape

Motifs : M = $(CH_3)_3SiO_{1/2}$; D = $(CH_3)_2SiO_{2/2}$, $D^{Vi} = (CH_3)Si(vinyl)O_{2/2}$,
D(OR) = $(Me_2)Si(OR)O_{1/2}$

25

Dans un tricol de 500 mL muni d'une agitation mécanique et d'une colonne de distillation, on introduit dans le réacteur 208,4g du silane fonctionnalisé par la fonction éther de polyoxyéthylène, obtenu au cours de la 1^{ère} étape, et 10,3g d'eau déminéralisée. L'éthanol ainsi formé est aussitôt distillé. Une fois l'hydrolyse terminée, on procède à la redistribution en ajoutant 26,7g d'octaméthylcyclotérasiloxane (D₄), 8,8g d'une huile MD₄M, 48,9g de tétraméthylétravinylcyclotérasiloxane (D₄^{Vi}) et 0,32g de potasse sous forme solide (soit 1000 ppm).

Le milieu réactionnel est alors porté à 100°C pendant 24 heures sous ciel d'argon. Le produit est alors neutralisé par 1,9g d'ester silylé d'acide phosphorique à 15% pendant 1 heure. Une élimination des volatils est ensuite effectuée sous pression réduite de 5mbar et à 100°C. On obtient 258,4 g de produit POS (A2) présentant 5 les répartitions en masse suivantes :

Mn pst	1310
Mw pst	2900

La structure du produit est caractérisée en RMN :



avec $R = (CH_2)_3-(O-CH_2-CH_2)_x-OCH_3$ (les bouts de chaînes sont à 60% M et à 10 40% D(OR)).

	m	n	p	q	r	x
POS (A2)	20	16,2	10,4	0	0	12

Exemple 2 : préparation des électrolytes polymères E1 et E2:

15 $M' = (CH_3)_2HSiO_{1/2}$

On prépare les compositions selon l'invention en mélangeant au moyen d'une turbine:

- une quantité variable d'un POS (A) préparé selon l'exemple 1,
- une quantité variable de sel LiTFSi (LiTFSi = lithium bistrifluorométhanesulfonamide),
- une quantité variable d'une huile M'M' POS (B) de manière à avoir un ratio H/vinyl = 1, et
- 100 ppm de platine de Karstedt.

25 La réticulation est effectuée par activation thermique. Lorsque la réaction est complète, on refroidit et on récupère les électrolytes polymères solides E1 et E2 sous forme de film.

30 Exemple 3 : Mesure de la conductivité ionique des l'électrolyte E1 et E2.

Les mesures de conductivité ionique des électrolytes E1 et E2 réticulés selon l'exemple 2 ainsi que leurs évolutions avec la température ont été réalisées via l'utilisation de la technique de spectrométrie d'impédance complexe, technique

permettant de déterminer les grandeurs caractéristiques de systèmes conducteurs telles leur résistance ou leur capacité.

Le film d'électrolyte solide est inséré et maintenu fixe entre deux électrodes en acier inox, le tout constituant la cellule de mesure principale. Ce dispositif 5 expérimental est positionné à l'intérieur d'une étuve permettant un balayage en températures compris entre -20 et +80°C. La cellule est reliée à un impédancemètre Hewlett Packard HD4192A couplé à un ordinateur pour l'enregistrement des données. La cellule est soumise à une tension sinusoïdale de 100 mV crête à crête dans un domaine de fréquences allant de $5 \cdot 10^{-3}$ Hz à 10 13 MHz. Pour chaque échantillon, la mesure est réalisée après $\frac{3}{4}$ d'heure de maintien à la température de consigne

Dans ces conditions, les conductivités ioniques des électrolytes E1 et E2 à 25°C, telles que mesurées par la méthode d'impédance complexe sont comprises entre 10^{-4} et 5×10^{-6} Siemens/cm.

REVENDICATIONS

1.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie comprenant :

5 a) au moins un polyorganosiloxane (POS) (A) présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles, en C2-C6 liés au silicium et au moins un groupement directement lié à un atome de silicium comprenant une fonction éther de polyoxyalkylène (Poa) ;

10 b) au moins un polyorganosiloxane (POS) (B) présentant, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés au silicium ;

c) une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur d'hydrosilylation (C) ; et

d) au moins un sel électrolyte (D).

15 2.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 1 caractérisée en ce que les proportions des POS (A) et POS (B) sont telles que le rapport du nombre des atomes d'hydrogène liés au silicium dans le POS (B) sur le nombre de radicaux alcényles apportés par le POS (A) est compris entre 0,4 et 10.

20 3.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la fonction éther de polyoxyalkylène (Poa) du (POS) (A) est de type éther de polyoxyéthylène et/ou éther de polyoxypropylène.

25 4.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le POS (A) est un POS multifonctionnel comprenant :

a) par molécule au moins deux fonctions alcényles ;

30 b) au moins deux motifs semblables ou différents de formule (I) :

$$(R)_a Y_b X_c SiO_{\frac{4 - (a + b + c)}{2}} \quad (I)$$

dans laquelle :

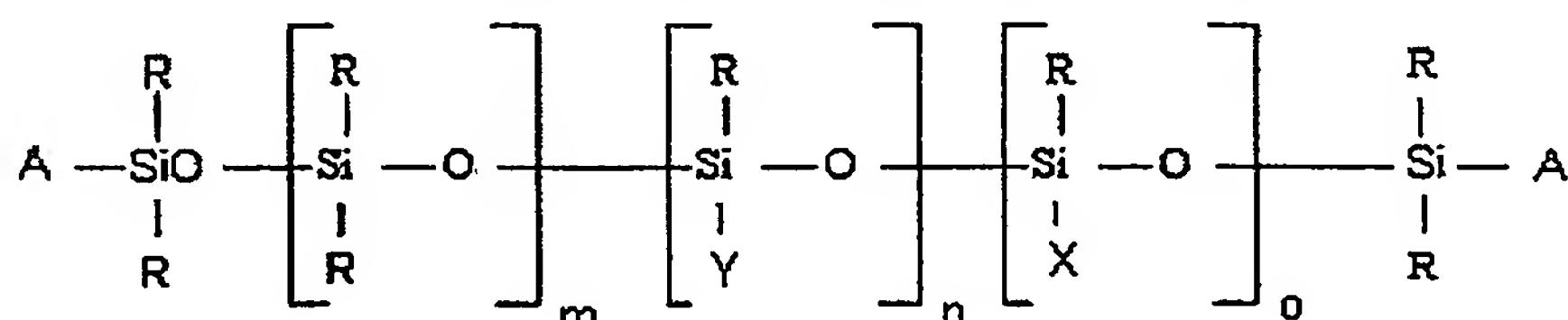
- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, un radical alkoxyle et un radical phényle;

- les symboles Y, identiques ou différents, représentent chacun un groupement R¹-Poa où le symbole R¹ représente un radical comprenant de 2 à 50 atomes de carbone et le symbole Poa représente un groupement de type éther polyoxyalkylène, de préférence éther de polyoxyéthylène et/ou éther de polyoxypropylène;
- 5 - les symboles X, identiques ou différents, représentent chacun une fonction alcényles, en C2-C6 liés au silicium, de préférence vinyle ou allyle ;
- les symboles a et b sont des nombres, identiques ou différents, choisis parmi les valeurs 0, 1, 2 et 3 ;
- 10 - le symbole c est 0 ou 1 ; et
- la somme a+b+c étant différente de zéro et ≤ 3 ; et

15 c) éventuellement au moins un motif siloxyle de formule R_kSiO_{(4-k)/2}, le symbole R ayant la même définition que ci-dessus et k est un nombre compris entre 1 et 3.

15 5.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 4 caractérisée en ce que les groupements (-R'-Poa) sont choisis parmi les groupements suivants :
 $-(CH_2)_3-O-(CH_2CH_2-O)_m-CH_3$; $-(CH_2)_2-O-(CH_2CH_2-O)_m-CH_3$;
 $-(CH_2)_3-O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_m-CH_3$ et $-(CH_2)_2-O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_m-CH_3$
20 avec $m \leq 14$.

25 6.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le POS (A) est un copolymère essentiellement linéaire statistique, séquencé ou à bloc, de formule générale moyenne (II) suivante :



et pouvant éventuellement comporter des motifs de formule $RSiO_{3/2}(T)$ formule dans laquelle :

- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, un radical alkoxyde et un radical phényle ;
- les symboles Y, identiques ou différents, représentent chacun un groupement R¹-Poa où le symbole R¹ représente un radical comprenant de 2 à 50 atomes de carbone et le symbole Poa représente un groupement de

type éther de polyoxyalkylène, de préférence éther de polyoxyéthylène et/ou éther de polyoxypropylène ;

- les symboles X, identiques ou différents, représentent chacun une fonction alcényles, en C2-C6 liés au silicium, de préférence vinyle ou allyle ;
- 5 - les symboles A, identiques ou différents, représentent chacun un symbole R, un symbole X ou un symbole Y, lesdits symboles ont les mêmes définitions que ci-dessus ;
- m est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0 ;
- n est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 1 ; et
- 10 - o est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2.

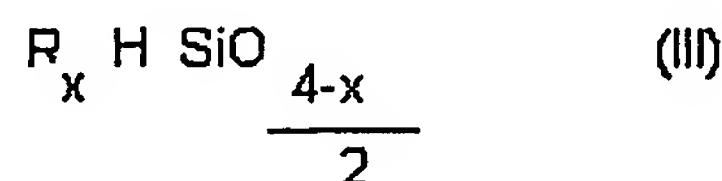
7.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 6 caractérisée en ce que :

- m est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0 et inférieur ou égale à 200 ;
- 15 - n est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égale à 200 ; et
- o est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2 et inférieur ou égale à 200.

20 8.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications 6 ou 7 caractérisée en ce que le nombre de motif portant la fonction alcényle X est choisi de manière à ce que les fonctions alcényles X représentent une teneur exprimée en % par rapport 25 au poids total du POS (A) comprise entre 0,5 et 5 %.

9.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que le POS (B) comprend:

30 a) au moins deux motifs semblables ou différents de formule (III)



formule dans laquelle :

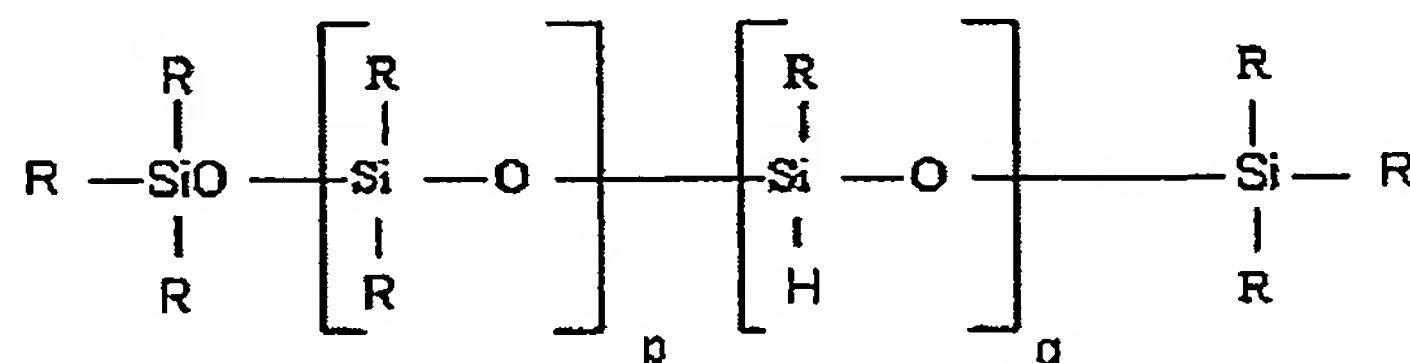
- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou

ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, et un radical phényle ; et

- x est un nombre compris entre 1 et 3 inclus ; et

b) éventuellement au moins un motif siloxyle de formule $R_xSiO_{(4-x)2}$, le symbole R ayant la même définition que ci-dessus et k est un nombre compris entre 1 et 3.

10.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon les revendications 1 à 5 ou 9 caractérisée en ce que le POS (B) est un copolymère essentiellement linéaire statistique, séquencé ou à bloc, de formule générale moyenne (IV) suivante :



formule dans laquelle :

15 - les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un hydrogène, un groupe hydrocarboné monovalent choisi parmi un radical alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbones, un radical cycloalkyle ayant de 5 à 8 atomes de carbone, et un radical phényle ;

- p est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 0 ; et

20 - q est un nombre entier ou fractionnaire supérieur ou égal à 2 et pouvant éventuellement être égal à 0, avec comme condition que lorsque q=0 alors les deux groupements M terminaux sont porteurs d'un hydrogène directement lié à l'atome de silicium.

25 11.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le sel électrolyte (D) est constitué :

- d'un cation choisi parmi le groupe constitué par les entités suivantes : les cations métalliques, les ions ammoniums, les ions amidiniums et les ions guanidiniums ; et

30 - d'un anion choisi parmi le groupe constitué par les entités suivantes : les ions chlorures, les ions bromures, les ions iodures, les ions perchlorates, les ions thyocyanates, les ions tétrafluoroborates, les ions nitrates, AsF_6^- , PF_6^- , les ions stéaryl sulfonates, les ions trifluorométhanesulfonates, les

ions octylsulfonates, les ions dodécylbenzènesulfonates, $R^4SO_3^-$, (R^4SO_2) $(R^5SO_2)N^-$ et (R^4SO_2) (R^5SO_2) $(R^6SO_2)C^-$, dans chaque formule les radicaux R^4 , R^5 et R^6 sont identiques ou différents et représentent des groupements électro-attracteurs.

5

12.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 11 caractérisée en ce que les radicaux R^4 , R^5 et R^6 sont des groupement électro-attracteurs de type perfluoroaryle ou perfluoroalkyle comprenant de 1 à 6 atomes de carbone.

10

13.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 11 caractérisée en ce que le sel électrolyte (D) comprend un cation métallique choisi parmi les métaux alcalins et alcalino-terreux des groupes 1 et 2 de la classification périodique [Chem. & Eng. News, vol 63, n°5, 26 du 4 Février 1985].

15

14.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 13 caractérisée en ce que le sel électrolyte (D) comprend un cation métallique de type lithium.

20

15.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 14 caractérisée en ce que la quantité du sel électrolyte (D) est déterminée de manière à ce que le ratio molaire O/Li soit compris entre 15 et 40 et de préférence égal à 25.

25

16.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications 1, 14 ou 15 caractérisée en ce que le sel électrolyte (D) est choisi parmi le groupe constitué par les composés suivants :

30

$LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $Li(C_2F_5SO_2)_2$ et un mélange de ces composés.

35

17.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 11 caractérisée en ce que le cation métallique est choisi parmi les métaux de transition.

• • • • •

18.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 17 caractérisée en ce que le cation

métallique est choisi parmi le groupe constitué du manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre, zinc, calcium, manganèse et argent.

5 19.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle comprend un électrolyte organique (E).

10 20.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon la revendication 19 caractérisée en ce que l'électrolyte organique (E) est choisi parmi le groupe constitué des composés suivants :

15 carbonate de propylène, carbonate d'éthylène, carbonate de diéthyle, carbonate de diméthyle, carbonate d'éthylméthyle, γ -butyrolactone, 1,3-dioxolane, diméthoxyéthane, tétrahydrofurane, diméthyl sulfoxide et polyéthylèneglycol diméthyléther.

20 21.- Composition polymérisable et/ou réticulable par polyaddition pour électrolyte de batterie selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le catalyseur d'hydrosilylation (C) est à base de platine.

25 22.- Un électrolyte polymère pour batterie obtenu par polymérisation et/ou réticulation par voie de polyaddition, éventuellement activée thermiquement, d'une composition polymérisable et/ou réticulable selon l'une des revendications 1 à 21.

23.- Une batterie polymère comprenant un électrolyte polymère selon la revendication 22 disposé entre une anode et une cathode.

30 24.- Une batterie polymère selon la revendication 23 caractérisée en ce qu'au moins un des constituants de la cathode est choisi parmi le groupe constitué des composés suivants :

lithium métallique, alliages de lithium, matériaux inorganiques comprenant des insertions de lithium et matériaux carbonatés comprenant des insertions de lithium.

35 25 - Utilisation d'une batterie polymère selon la revendication 23 ou 24 dans un satellite géostationnaire ou un véhicule électrique et hybride.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/000709

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L83/04 C08L83/12 H01B1/04 H01M8/10 C08G77/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L H01B H01M C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/051911 A1 (KANEKA CORPORATION) 2 May 2002 (2002-05-02) cited in the application paragraph '0001! paragraph '0008! – paragraph '0030! paragraph '0051! paragraph '0054! – paragraph '0059!; claims 1-7; example 2 paragraph '0104! – paragraph '100126! paragraph '0063! – paragraph '0066! -----	1-25
A	EP 0 372 584 A (DOW CORNING) 13 June 1990 (1990-06-13) page 2, line 5 – line 12 ----- -/-	1-25

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 September 2004

Date of mailing of the international search report

22/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Contet, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/000709

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 168 (E-0912), 30 March 1990 (1990-03-30) & JP 02 024976 A (HITACHI MAXELL LTD), 26 January 1990 (1990-01-26) abstract -----	1-25
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 442 (C-1097), 16 August 1993 (1993-08-16) & JP 05 098169 A (KANEKA FUCHI CHEM IND CO LTD), 20 April 1993 (1993-04-20) abstract -----	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/000709

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2002051911	A1	02-05-2002	WO	0025323 A1		04-05-2000
			JP	2000198927 A		18-07-2000
			JP	2000198928 A		18-07-2000
EP 0372584	A	13-06-1990	US	4906718 A		06-03-1990
			CA	2003012 A1		09-06-1990
			DE	68917267 D1		08-09-1994
			DE	68917267 T2		08-12-1994
			EP	0372584 A2		13-06-1990
			JP	2212521 A		23-08-1990
			US	4990360 A		05-02-1991
JP 02024976	A	26-01-1990	NONE			
JP 05098169	A	20-04-1993	JP	3071262 B2		31-07-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale N°

PCT/FR2004/000709

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 CIB 7 C08L83/04 C08L83/12 H01B1/04 H01M8/10 C08G77/42

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L H01B H01M C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2002/051911 A1 (KANEKA CORPORATION) 2 mai 2002 (2002-05-02) cité dans la demande alinéa '0001! alinéa '0008! - alinéa '0030! alinéa '0051! alinéa '0054! - alinéa '0059!; revendications 1-7; exemple 2 alinéa '0104! - alinéa '100126! alinéa '0063! - alinéa '0066! -----	1-25
A	EP 0 372 584 A (DOW CORNING) 13 juin 1990 (1990-06-13) page 2, ligne 5 - ligne 12 ----- -----	1-25 -/-



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- A• document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- E• document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- L• document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- O• document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- P• document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- T• document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- X• document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- Y• document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- &• document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 septembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/09/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Contet, F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/000709

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 168 (E-0912), 30 mars 1990 (1990-03-30) & JP 02 024976 A (HITACHI MAXELL LTD), 26 janvier 1990 (1990-01-26) abrégé ----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 442 (C-1097), 16 août 1993 (1993-08-16) & JP 05 098169 A (KANEKA FUCHI CHEM IND CO LTD), 20 avril 1993 (1993-04-20) abrégé -----	1-25
A		1-25

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/000709

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 2002051911	A1	02-05-2002	WO	0025323 A1		04-05-2000
			JP	2000198927 A		18-07-2000
			JP	2000198928 A		18-07-2000
EP 0372584	A	13-06-1990	US	4906718 A		06-03-1990
			CA	2003012 A1		09-06-1990
			DE	68917267 D1		08-09-1994
			DE	68917267 T2		08-12-1994
			EP	0372584 A2		13-06-1990
			JP	2212521 A		23-08-1990
			US	4990360 A		05-02-1991
JP 02024976	A	26-01-1990		AUCUN		
JP 05098169	A	20-04-1993	JP	3071262 B2		31-07-2000